

DERWENT-ACC-NO: 2003-820042

DERWENT-WEEK: 200437

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Regenerated polyethylene  
terephthalate resin composition  
for molding, is obtained by mixing  
specific compounds at  
temperature less than melting point  
of recycled  
polyethylene terephthalate goods

PATENT-ASSIGNEE: MIRAI KASEI KK[MIRAN] , SIGMA KK[SIGMN],  
UNIV YAMAGATA  
SANGYO KENKYUSHO[UYYAN]

PRIORITY-DATA: 2002JP-0020275 (January 29, 2002)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 2003221498 A		August 5, 2003	N/A
009	C08L 067/02		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP2003221498A		N/A	
2002JP-0020275		January 29, 2002	

INT-CL (IPC): C08L067/02, C08L067/02 , C08L053:02 ,  
C08L051:00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2003221498A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A regenerated polyethylene terephthalate resin  
composition is  
obtained by kneading disposed polyethylene terephthalate  
goods (in wt.pts)  
(100), block copolymer (1-100), and multilayer structured

**BEST AVAILABLE COPY**

polymer (0-50)  
obtained by graft copolymerizing epoxy group containing  
olefin copolymer and  
vinyl group (co)polymer, at a temperature less than melting  
point of  
polyethylene terephthalate goods.

DETAILED DESCRIPTION - A regenerated polyethylene  
terephthalate resin  
composition is obtained by mixing disposed-polyethylene  
terephthalate goods (in  
wt.pts) (100), block copolymer (1-100) which contains a  
block comprising vinyl  
aromatic compound polymer and/or conjugated diene compound  
polymer, and  
multiplayer structured polymer (0-50) obtained by graft  
copolymerizing epoxy  
group containing olefin copolymer and vinyl group  
(co)polymer at room  
temperature or more; and subsequently kneading at a  
temperature less than  
melting point of polyethylene terephthalate goods.

USE - For injection-molding for producing molded products.

ADVANTAGE - The regenerated polyethylene terephthalate  
resin composition has  
excellent moldability, and provides the molded product with  
mechanical  
characteristics such as impact strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: REGENERATE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE RESIN  
COMPOSITION MOULD  
OBTAIN MIX SPECIFIC COMPOUND TEMPERATURE LESS  
MELT POINT RECYCLE  
POLYETHYLENE GOODS

DERWENT-CLASS: A18 A21 A23 A92

CPI-CODES: A04-F; A05-A01C; A05-E04C; A07-A04D; A11-A03;  
A11-B12; A11-C03;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; P0884 P1978 P0839 H0293 F41 D01 D11 D10 D19 D18

D31 D50 D63  
 D76 D90 F90 E21 E00 ; S9999 S1525 ; S9999 S1092 S1070  
 Polymer Index [1.2]  
 018 ; ND07 ; K9745\*R ; N9999 N6177\*R ; N9999 N6484\*R  
 N6440 ; B9999  
 B3623 B3554 ; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747  
 Polymer Index [1.3]  
 018 ; N9999 N6906 ; B9999 B5607 B5572  
 Polymer Index [2.1]  
 018 ; H0022 H0011 ; G0102\*R G0022 D01 D12 D10 D18 D51  
 D53 ; G0828\*R  
 G0817 D01 D12 D10 D51 D54 D56 ; H0044\*R H0011 ; M9999  
 M2722 M2711  
 ; P0328 ; P1741  
 Polymer Index [2.2]  
 018 ; G0022\*R D01 D51 D53 D12\*R D10 D58 ; G0022\*R D01  
 D51 D53 F47  
 H0146 ; H0088 H0011 ; P0464\*R D01 D22 D42 F47  
 Polymer Index [2.3]  
 018 ; ND07 ; K9745\*R ; N9999 N6177\*R ; N9999 N6484\*R  
 N6440 ; B9999  
 B3623 B3554 ; B9999 B4159 B4091 B3838 B3747

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2003-230531

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-221498  
(P2003-221498A)

(43) 公開日 平成15年8月5日 (2003.8.5)

(51) IntCl <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 8 L 67/02	Z A B	C 0 8 L 67/02	Z A B 4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 67/02			
53: 02		C 0 8 L 53: 02	
51: 00)		51: 00	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-20275 (P2002-20275)

(22) 出願日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(71) 出願人 501064446

財団法人山形大学産業研究所  
山形県米沢市城南4丁目3番16号

(71) 出願人 502034464

未来化成株式会社  
岐阜県安八郡輪之内町檜俣1695-1

(71) 出願人 501270483

株式会社シグマ  
山形県米沢市中田町1404番地26

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再生PET樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 廃棄PETボトルなどのPET製品の粉砕品を用い、加水分解による劣化を抑制し、射出成形に好適で、かつ機械的特性に優れた再生PET樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 使用済みの廃棄PET製品のPET粉砕品100重量部、(B) 少なくとも1個のビニル芳香族化合物重合体から成るブロック及び少なくとも1個の共役ジエン化合物重合体からなるブロックを有するブロック共重合体1~100重量部並びに(C) エポキシ基含有オレフィン共重合体とビニル系(共)重合体をグラフト共重合せしめた多層構造重合体0~50重量部を混練装置を用いて、室温以上であって、(A)成分であるPET粉砕品の融点未満の温度で混練することによって得られる再生PET樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 使用済みの廃棄PET製品のPET粉砕品100重量部、(B) 少なくとも1個のビニル芳香族化合物重合体から成るブロック及び少なくとも1個の共役ジエン化合物重合体からなるブロックを有するブロック共重合体1～100重量部並びに(C) エポキシ基含有オレフィン共重合体とビニル系(共)重合体をグラフト共重合せしめた多層構造重合体0～50重量部を混練装置を用いて、室温以上であって、(A)成分であるPET粉砕品の融点未満の温度で混練することによ

って得られる再生PET樹脂組成物。  
【請求項2】 前記PET粉砕品の形状がフレーク状又は短繊維状である請求項1に記載の再生PET樹脂組成物。

【請求項3】 前記(B)成分の共役ジエン化合物重合体からなるブロックの少なくとも一部が水素添加により飽和されているブロック共重合体である請求項1又は2に記載の再生PET樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエチレンテレフタレート(以下、PETという)を主成分としたPETボトル、PETフィルム、PET繊維等のPET製品を使用した後の使用済みPET製品や成型屑の粉砕品を再利用する技術に関し、更に詳しくは成形加工性、特に、射出成形加工性に優れた再生PET樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】PETボトルに代表されるポリエチレンテレフタレートを材料とするPET製容器は、透明で光沢のある良好な外観が得られること、軽くて丈夫であり落としても割れないこと、耐薬品性に優れること、無臭で食品衛生性にすぐれかつガスバリア性が高く内容物の保存性が良いこと、焼却しても環境問題を生じないことなどから、飲料用容器や医薬用容器などに急速に普及し、その使用量は年々増加の一途を辿っている。一方で、使用後のPETボトルがゴミとして大量に廃棄されることになり、この廃棄PETボトルの回収、リサイクルの問題が深刻な課題となっている。

【0003】近年、容器包装リサイクル法が施行され、PETボトルの分別収集が行われるようになり、リサイクル商品への転換が進められるようになってきたが、PET樹脂自身が加水分解による物性低下を引き起こしやすいという欠点を有するため、まだその用途が限られているのが実情である。すなわち、PETボトル粉砕後の洗浄工程において吸収された水分が、その後の乾燥工程においても完全に除去することができないため、このPET粉砕品を加熱溶融してベレット状に加工する際に、加水分解反応による著しい分子量低下を引き起こし、このベレットを用いて成形してなる成形品の物性低下を招

くからである。

【0004】使用済のPETボトルを回収し、粉砕、洗浄工程等を経て、フレーク状又はベレット状にリサイクルし、これらの原料から再びPETボトルを再生して使用することは、FDA(Food and Drug Administration)の認可を必要としないモーターオイルや洗浄用ボトルなどの一部製品に限られ、またPETボトル以外への再利用の例としては、繊維、衣類、クッションなどの詰め綿、包装用のバンドやフィルムなど、その大半は繊維状や薄肉のバンド、フィルム状の押出延伸加工製品が占めている。射出成形品としては、家庭雑貨、植木鉢、ゴミ容器等の薄肉で小型の成形製品にごく一部使用されているに過ぎない。従って、膨大な廃棄PETボトルの再利用を促すためには、さらなる大量消費につながる大型で良好な機械的特性を必要とされる射出成形品への利用拡大が望まれている。

【0005】射出成形品への再利用が進まない理由としては、上述の加水分解劣化による物性低下の他に、フレーク状の粉砕PETをそのまま成形機に投入するとホッパーブリッジを形成しやすいことが挙げられる。また、たとえブリッジ防止のためフレーク状PETを押出機で加熱溶融してベレット状に加工したとしても、そのリベレットが非晶質であり、ガラス転移温度が70℃～80℃付近、昇温時の結晶化温度が120℃～130℃付近にあるため、成形前の予備乾燥のときにブロッキングを起こしやすいこと、更に、成形機筒内での可塑性過程の途中で結晶化による固化が進行し、スクリュウが停止してしまうトラブルを起こしやすいことなどが挙げられる。

【0006】PET粉砕フレークの加水分解を抑制する方法としては、成形前予備乾燥において除湿乾燥機を用いる方法(特開平11-123719号公報)や、未乾燥のPETをベント式射出成形機に直接供給してベント口から水分を除去する方法(特開平6-315959号公報、特開平7-60803号公報など)などが提案されている。しかし、除湿乾燥機を用いても乾燥に時間がかかり湿度管理にも手間がかかること、またベント式射出成形機を用いても減圧が不十分であったりすると除湿効果が減退してしまうなどの問題があった。

【0007】また、その他の樹脂やフィラーと溶融混練する場合には、PETの加水分解を抑制するために、PET粉砕品の乾燥のみならず、これら樹脂やフィラーの乾燥も十分に行う必要があり、再生PETを利用した多様なアロイ化や改質、高機能化への展開を阻む要因になっている。特に、天然繊維系フィラーや微粉状、層状構造を有する無機フィラーなどは含水率や吸湿性が高く、PETの加水分解を避けるためには乾燥に時間とコストがかかるという問題点があった。

【0008】さらに、PETを含むポリエステル樹脂フィラメントの加水分解反応を抑制させる方法として、ポ

リエステルとエポキシ化合物を反応させること（特開昭57-161124号公報、米国特許第4071504号明細書など）や、ポリエステルにアルコキシでエンドキャップ可能なポリアルキレングリコールを添加する方法（特開平10-130482号公報）などが提案されているが、使用済みのPET製品の粉砕品の様な低分子量化されたPET樹脂にはその効果は不十分である。

【0009】ブロックの防止やスクリー停止の防止のためにリベレットの結晶化処理方法が提案されており、例えば非晶質のリベレットを加温処理して結晶化する方法（特開平8-225637号公報、特開平10-81739号公報、特開2000-334773号公報など）や、溶融装置から押出された溶融ストランドを徐冷しながら結晶化する連続結晶化機構を有するベレット再生装置に通す方法（特開2001-26015号公報）などが提案されている。しかし、これらの方法は加温装置や徐冷装置を必要とし、混練押出しや成形のコストアップにつながるので好ましくない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前述の通り、廃棄PETボトル等のPET製品の粉砕品又はその粉砕品を原料とした従来の射出成形及び混練方法では、前処理としてリベレットの結晶化処理や加水分解抑制のための各原材料の除湿、乾燥処理を必要とするため、材料コスト並びに押出混練及び成形コストがかかるなどの課題を有し、さらに、廃棄PETボトル等のPET粉砕品は分子量が低いために、機械的強度、特に耐衝撃性能が低く、その用途が制限されてしまうという問題もある。そのため、PET粉砕品の多様な射出成形品への再利用が進展しない状況にある。すなわち、廃棄PETボトル等の回収されたPET製品を多様な製品、用途に使用でき、かつその回収PET製品を十分に消化できるだけの有効な技術は未だ確立されていない状況にある。

【0011】従って、本発明は、上記PET樹脂組成物の射出成形性や加水分解の問題に鑑み、使用済みの廃棄PETボトル等のPET製品の粉砕品の再利用を拡大するべく検討されたものであって、その目的は、廃棄PETボトル等のPET製品の粉砕品を用い、加水分解による劣化を抑制し、射出成形に好適でかつ機械的特性に優れた再生PET樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、使用済みの廃棄PET製品のPET粉砕品に、特定のビニル芳香族化合物重合体と共役ジエン化合物重合体のブロック共重合体（以下、単にブロック共重合体ということがある）及びエポキシ基含有オレフィン共重合体とビニル系（共）重合体のグラフト共重合体を特定の割合で配合して、PET粉砕品の融点未満の温度で混練することにより、PETの加水分解を抑制することができ、結果として再生P

ET樹脂組成物の射出成形性を改善することができ、更に、再生PET樹脂組成物の成形品が良好な機械的特性を呈することを見出し、本発明を完成させた。

【0013】即ち、本発明に従えば、（A）使用済みの廃棄PET製品のPET粉砕品100重量部、（B）少なくとも1個のビニル芳香族化合物重合体から成るブロック及び少なくとも1個の共役ジエン化合物重合体からなるブロックを有するブロック共重合体1～100重量部並びに（C）エポキシ基含有オレフィン共重合体とビニル系（共）重合体をグラフト共重合せしめた多層構造重合体0～50重量部を混練装置を用いて、室温以上であって、（A）成分であるPET粉砕品の融点未満の温度で混練することによって得られる再生PET樹脂組成物が提供される。

【0014】一般に押出機等を用いた樹脂の混練は、樹脂を高温度で溶融させた状態で行う、いわゆる溶融混練を指すのが常識であるが、本発明者らは、使用済みの廃棄PETボトルなどのPET製品の粉砕品を用いた押出混練方法を検討している中で、適当な剪断力を加えることができれば、PETが融点未満の未溶融状態（固相状態）でも十分に混練をすることができ、また、これによってPETの加水分解反応も抑えられることを見出し、この知見を本発明に応用した。一方、使用済みの廃棄PETボトルの粉砕品から得られる樹脂組成物の耐衝撃特性の改良についての検討を行っている中で、PETボトル粉砕品と、特定のビニル芳香族化合物重合体と共役ジエン化合物重合体のブロック共重合体及びエポキシ基含有オレフィン共重合体とビニル系（共）重合体のグラフト共重合体とを特定の割合で組み合わせることにより、耐衝撃性の向上のみならず、溶融安定性の向上にも効果的であることを見出し、両者を結びつけることによって、本発明を完成させた。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を具体的に説明する。本発明で用いられる（A）成分の使用済みの廃棄PETボトル等のPET製品の粉砕品としては、廃棄物として回収されたPET製品であるボトル、シート、衣類、それにこれら成形品を成形した時に成形屑や繊維屑などを、適当な大きさに粉砕したものであれば特に限定はされない。これらの中でも、量的に多い飲料用ボトルの粉砕品を好適に使用することができ、特に、残存飲料のない洗浄された粉砕品が好ましい。粉砕された粉砕品の大きさは、一般に10mm以下であるのが好ましい。混練前の予備乾燥も特に必要としない。また、本発明においては、PETをその融点未満の温度で混練せしめるため、粉砕品の形状は低剪断力でも効率良く変形を受け易いフレーク状又は短繊維状であるのが好ましい。更に粉砕品を溶融混練して再度ベレット状に加工して得られるリベレットも使用することができるが、形状的に混練装置に負荷がかかりやすく、過負荷を避けるため

に、原材料投入量を少なく制御する必要があり、結果として加工処理能力が低減する。勿論粉砕品の形状をこれらに限定するものでないことはいうまでもない。

【0016】本発明で(B)成分として使用するブロック共重合体は、本発明の樹脂組成物の射出成形性及び耐衝撃性を向上させるために必要な成分であって、少なくとも1個のビニル芳香族化合物の重合体から成るブロックと少なくとも1個の共役ジエンの重合体から成るブロックを有するもので、好ましくは、共役ジエン化合物重合体ブロックの少なくとも一部が水素添加により飽和さ

れているブロック共重合体である。  
【0017】本発明のブロック共重合体の構成単位であるビニル芳香族化合物としては、芳香族部が単環でも多環でもよく、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン、4-ドデシルスチレン、2-エチル-4-ベンジルスチレン、4-(フェニルブチル)スチレン等の1種又はそれ以上をあげることができ、これらの中

でもスチレン及び/又は $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。  
【0018】また、本発明のブロック共重合体の構成単位である共役ジエン化合物としては、例えば1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(通称、イソブレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等の1種又はそれ以上をあげることができ、これらの中でも1, 3-ブタジエン、イソブレン及びこれ等の組み合わせが好ましい。前記ブロックにおけるマイクロ構造は任意に選ぶことができ、例えばポリブタジエンブロックにおいて

は、1, 2-ビニル結合含有量が好ましくは20~50

重量%、更に好ましくは25~40重量%である。  
【0019】本発明のブロック共重合体における特定のビニル芳香族化合物重合体ブロックと共役ジエン化合物重合体ブロックとの結合形態は特に限定されず、直鎖状、分岐状、放射状、又はそれらの2つ以上が組み合わさった結合形態のいずれであってもよいが、これらの中でも直鎖状の結合形態が好ましい。ブロック共重合体の例としては、ビニル芳香族化合物重合体ブロックをXで、共役ジエン化合物重合体ブロックをYで表したときに、 $X(YX)_m$ 、 $(XY)_n$ 又は $Y(XY)_p$ (ここでm, n及びpは1又はそれ以上の整数である)で示される結合形態を有するブロック共重合体を挙げることができる。その中でも、2個又はそれ以上のビニル芳香族化合物重合体ブロックXを1個又はそれ以上の共役ジエン化合物重合体ブロックYが直鎖状に結合したブロック共重合体、特にX-Y-X型のトリブロック共重合体を用いるのが好ましい。

【0020】上記したブロックYにおいては、共役ジエン化合物に基づく残留不飽和結合の水素添加による飽和は特に必要ではないが、加熱溶融時の熱安定性や成形加

工品の耐熱性、耐候性低下防止の観点から、その少なくとも一部が水素添加されたものが好ましい。残留する不飽和結合の50%以上、好ましくは80%以上が水素添加され、共役ジエン化合物を主体とする重合ブロックを形態的にオレフィン性化合物重合体ブロックに変換させたものを好適に使用することができる。具体的には、例えば部分水添スチレン-ブタジエンブロック共重合体、部分水添スチレン-イソブレンブロック共重合体、水添スチレン-イソブレンブロック共重合体(SEP、スチレン-エチレン-プロピレンブロック共重合体)、水添スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体)、水添スチレン-イソブレン-スチレンブロック共重合体(SEPS、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロック共重合体)等が挙げられ、これらの中でもSEBSやSEPS等の直鎖状のX-Y-X型結合形態のブロック共重合体が最も好ましい。また、ビニル芳香族化合物又は共役ジエン化合物に基づく残留不飽和結合が水酸基、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基等の官能基を有する化合物又はそれらの誘導体で変性されたブロック共重合体であってもよい。

【0021】本発明のブロック共重合体においては、全構造単位に対して、ビニル芳香族化合物に由来する構造単位の含有量が10~60重量%(共役ジエンに由来する構造単位の含有量が90~40重量%)であることが好ましく、15~40重量%(同85~60重量%)であることが更に好ましい。この好ましい範囲を逸脱すると、本発明の樹脂組成物の耐衝撃性が低下するおそれがある。

【0022】成分(B)のブロック共重合体の数平均分子量は、小さすぎるとブロック共重合体自体の破断時の強度、伸度等の機械的性質が低下し、組成物とした場合にその強度を低下させるおそれがあり、また大きすぎると加工性が悪くなり、十分な性能を有する組成物が得られないおそれがあるので、数平均分子量は30,000~500,000の範囲にあるのが好ましく、更に好ましくは50,000~300,000の範囲である。

【0023】これらブロック共重合体の製造方法としては上記した構造を有するものであれば、どのような製造方法で得られるものであってもよく、また成分(B)は、上記のブロック共重合体を一種又はそれ以上含むことができる。

【0024】成分(B)のブロック共重合体は、成分(A)の使用済みの廃棄PETボトル等のPET製品の粉砕品100重量部に対し、1~100重量部、好ましくは2~50重量部、更に好ましくは2~25重量部の範囲で配合される。成分(B)の配合量が少な過ぎると、得られる樹脂組成物の射出成形性及び耐衝撃強度が十分でなく、逆に多過ぎると、得られる樹脂組成物が柔軟化し、機械的強度、耐熱性が低下するので好ましくな

い。

【0025】次に、本発明においては、樹脂組成物の溶融安定性及び耐衝撃強度を更に向上させるために(C)成分としてエポキシ基含有オレフィン共重合体とビニル系(共)重合体とをグラフト共重合せしめた多層構造重合体を用いることができる。この多層構造重合体を構成するエポキシ基含有オレフィン共重合体は、特に限定されず、公知のものを使用することができる。例えば、高圧ラジカル重合によるオレフィンと不飽和グリシジル基含有単量体との二元共重合体及び更に他の不飽和単量体10が加わった三元又は多元の共重合体が挙げられる。この重合体において、オレフィンとしては特にエチレンが好ましく、エチレン60～99.5重量%、グリシジル基含有単量体0.5～40重量%、他の不飽和単量体0～39.5重量%という構成であることが好ましい。また不飽和グリシジル基含有単量体としては、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、イタコン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸モノグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸ジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸トリグリシジルエステル及び20α-クロロアリル、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸等のグリシジルエステル類又はビニルグリシジリエーテル、アリルグリシジリエーテル、グリシジリオキシエチルビニルエーテル、スチレン-p-グリシジリエーテル等のグリシジリエーテル類、p-グリシジリスチレン等が挙げられるが、特に好ましいものとしては、メタクリル酸グリシジル、アクリルグリシジリエーテルを挙げることができる。他の不飽和単量体としては、オレフィン類、ビニルエステル類、α、β-エチレン性不飽和カルボン酸又はその誘導体から選ばれた少なくとも一種の単量体で、具体的にはプロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1等のオレフィン類、スチレン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルベンゾエート等のビニルエステル類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸又はメタクリル酸のメチルー、エチルー、プロピルー、ブチルー、2-エチルヘキシルー、シクロヘキシルー、ドデシルー、オクタデシルー等のエステル類、マレイン酸、マレイン酸無水物、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸モノ及びジ-エステル、塩化ビニル、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類及びアクリル酸アミド系化合物が挙げられ、これらの中でアクリル酸エステルが特に好ましい。

【0026】上記エポキシ基含有オレフィン共重合体の具体例としては、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-アクリル酸エチルーメタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酸化炭素-メタクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-アクリル酸グリシジル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-アクリル酸グリシジル共重合体などが挙げられる。これらの中でもエ

チレン-メタクリル酸グリシジル共重合体が好ましい。これらは一種に限らず二種以上を混合して使用することもできる。

【0027】その他の好ましいエポキシ基含有オレフィン共重合体としては、従来のオレフィン単独重合体又は共重合体に不飽和グリシジル基含有単量体を付加反応させた変性体を挙げるができる。この場合のオレフィン単独重合体又は共重合体としては、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1等の単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン-1共重合体、エチレン-ヘキセン-1共重合体、エチレン-4-メチルペンテン-1共重合体、エチレン-オクテン-1共重合体等のエチレンを主成分とする他のα-オレフィンとの共重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体等のプロピレンを主成分とする他のα-オレフィンとの共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレンとアクリル酸もしくはメタクリル酸のメチルー、エチルー、プロピルー、イソプロピルー、ブチルー等のエステルとの共重合体、エチレン-マレイン酸共重合体、更にはエチレン-プロピレン共重合ゴム、エチレン-プロピレン-ジエン-共重合ゴム等のゴム状共重合体も挙げるができる。

【0028】本発明において(C)成分として使用される多層構造重合体中のもう一つの構成要素であるビニル系(共)重合体としては、具体的には、スチレン、核置換スチレン、例えばメチルスチレン、ジメチルスチレン、エチルスチレン、イソプロピルスチレン、クロルスチレン、α-置換スチレン、例えばα-メチルスチレン、α-エチルスチレン等のビニル芳香族単量体、アクリル酸若しくはメタクリル酸の炭素数1～7のアルキルエステル、例えば(メタ)アクリル酸のメチルー、エチルー、プロピルー、イソプロピルー、ブチルー等の(メタ)アクリル酸エステル単量体、アクリロニトリル若しくはメタクリロニトリル等の(メタ)アクリロニトリル単量体、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル単量体、アクリルアミド、メタクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド単量体、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸及びそのアミド、イミド、エステル、無水物等の誘導体のビニル単量体の一種又はそれ以上を重合して得られた(共)重合体である。これらの中でも、ビニル芳香族単量体、(メタ)アクリル酸エステル単量体、(メタ)アクリロニトリル単量体及びビニルエステル単量体が好ましく使用される。本発明においては、ビニル芳香族単量体が最も好ましく用いられ、その数平均分子量は10～15000、好ましくは50～10000である。数平均分子量が10未満で



あると、本発明の樹脂組成物の耐熱性が低下し、また数平均分子量が15000を超えると、成形性が低下する傾向にあり、好ましくない。

【0029】前記の多層構造重合体を製造する際のグラフト化法は、一般によく知られている連鎖移動法、電離性放射線照射法等のいずれの方法を用いることもできるが、例えば特公平6-51767号公報や特公平6-102702号公報に記載の製造方法を用いるのが好ましい。即ち、エポキシ基含有オレフィン共重合体100重量部を水に懸濁せしめ、別に少なくとも一種のビニル単量体5~400重量部に、特定のラジカル重合性有機過酸化物をビニル単量体100重量部に対して、0.1~10重量部と、10時間の半減期を得るための分解温度が40~90℃であるラジカル（共）重合開始剤をビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物との合計100重量部に対して0.01~5重量部とを溶解せしめた溶液を加え、ラジカル重合開始剤の分解が実質的に起こらない条件で過熱し、ビニル単量体、ラジカル重合性有機過酸化物及びラジカル重合開始剤をエポキシ基含有オレフィン共重合体に含浸せしめ、その含浸率が初めの50重量%以上に達したとき、この水性懸濁液の温度を上昇せしめ、ビニル単量体とラジカル重合性有機過酸化物とをエポキシ基含有オレフィン共重合体中で共重合せしめて、グラフト化前駆体を得、このグラフト化前駆体を100~300℃で溶融混練することにより、本発明の多層構造重合体を得る方法である。この方法によれば、グラフト効率が高く、熱による二次凝集が起こらないため、性能の発現がより効果的になる。

【0030】本発明の多層構造重合体には、特に制限はないが、エポキシ基含有オレフィン共重合体が10~90重量%、好ましくは20~80重量%で、ビニル系（共）重合体が90~10重量%、好ましくは80~20重量%である。エポキシ基含有オレフィン共重合体が10重量%未満であると、本発明の樹脂組成物の溶融粘度の増粘効果が不十分であり、また、エポキシ基含有オレフィン共重合体が90重量%を超えると、（B）成分のブロック共重合体との親和性が低下し、ゲル化物が生じやすくなる。

【0031】本発明において（C）成分として用いられる多層構造重合体の配合量は、（A）成分100重量部当たり、0~50重量部、好ましくは1~20重量部、更に好ましくは1~10重量部である。この多層構造重合体は本発明の樹脂組成物に対し任意的に使用することができるが、使用しなくても射出成形性に関しては特に問題はない。ただし、良好な耐衝撃性能が求められる用途に関しては、多層構造重合体を1重量部以上の量で使用するが好ましい。また、50重量部を超えると組成物が柔軟化し、機械的強度、耐熱性が低下するため好ましくない。

【0032】本発明で用いられる混練装置としては、上

記樹脂成分（A）~（C）を剪断混練りできるものであれば特に制限は無く、押出機、バンバリーミキサー、ローラー、ニーダー等を挙げることができる。例えば押出機では、単軸押出機、二軸押出機などのスクリュウ押出機、エラストック押出機、ハイドロダイナミック押出機、ラム式連続押出機、ロール式押出機、ギア式押出機などを挙げることができるが、これらの中でスクリュウ押出機、特に二軸押出機が好ましく、より好ましくは脱気効率のよいベント（脱気口）を1つ以上備える二軸押出機である。成分（A）~（C）の混合順には特に限定はない。

【0033】本発明における樹脂組成物は、上記成分（A）~（C）の混合物を前記混練装置を用いて室温以上、好ましくは（A）成分であるPET粉碎品のガラス転移点以上、PETの融点未満の温度で混練することによって得られる。温度が室温（20℃未満）では、混練装置に過大な負荷がかかり装置が停止したり壊れたりする恐れがあるため好ましくない。一方、特に（C）成分を本発明の樹脂組成物の原料として使用した場合、混練設定温度が（A）成分であるPET粉碎品のガラス転移点以上のほうが（C）成分の反応効率が向上するので好ましい。また、混練温度が（A）成分の融点を超えると、PETの加水分解劣化反応が急速に進行し、本発明における樹脂組成物の溶融粘度の低下を招くおそれがあるため好ましくない。ここで融点とは、成分の示差走査熱量計（DSC）による昇温測定時に発現する結晶融解吸熱ピークの終点温度のことをいい、ガラス転移点とはベースラインが階段状に変化した部分の温度のことをいい、更に詳しくは階段状に変化している部分の前後の各ベースラインから延長した直線から縦方向に等距離にある直線と、階段状変化部分との曲線とが交わる点の温度のことをいう。二軸スクリュウ押出機を用いて混練する場合、混練物が実質的にPETの融点を超えない未溶融状態から半溶融状態で吐出される場合があり、この場合、押し出しはダイヘッドを開放した状態で行ってもよいし、またダイヘッドを閉めた状態でも、ダイヘッドをPETの融点近傍に設定することで、混練物を一時的に溶融させてストランドとして引くことが可能であり、これを公知の方法でペレタイズすることができる。ダイヘッドを開放状態で混練を行った場合には、その吐出物を粉碎機に通すことで容易に射出成形可能な粒子状に変えることができる。例えば、押出機先端の吐出口直下に粉碎機を設置することによって、連続的に破片粒子化処理まで行うことができる。

【0034】また、本発明の再生PET樹脂組成物には、その物性を損なわない限りにおいて、その目的に応じて樹脂の混合時に、慣用の他の添加剤、例えば顔料、染料、補強材（ガラス繊維、炭素繊維、タルク、マイカ、粘土鉱物、チタン酸カリウム繊維など）、充填剤（カーボンブラック、シリカ、アルミナ、酸化チタン、

金属粉、木粉、粉炭など)、耐熱安定剤、酸化劣化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、可塑剤、難燃剤、帯電防止剤、発泡剤等を配合することができ、その配合量も本発明の目的を損わない限り、従来から一般的に使用される量とすることができる。

【0035】本発明に従った技術は、使用済みの廃棄PET製品等のいわゆるリサイクルPETの使用に限定されず、押出混練や成形加工履歴のないバージンPETに対しても適用可能であることはいうまでもない。

【0036】

【実施例】以下、本発明の実施例及び比較例を説明するが、本発明の技術的範囲はその要旨を越えない限り、以下の実施例によりその範囲が限定されるものではないことはいうまでもない。まず、以下の実施例で用いた原材料及び混練装置について説明する。

【0037】(A)成分：使用済みの廃棄PETボトル粉碎フレーク(R-PET)

よのペットボトルリサイクル(株)製で、一部色付PETや結晶質の蓋用PETの粉碎品が混入しているものを使用した(洗浄品)。なお、このPET粉碎フレークの昇温速度20℃/分におけるDSC法(パーキンエルマー社製DSC7使用)による結晶融解ピークの終点の温度は263℃であった。また、ガラス転移点は68℃であった。

【0038】(B)成分：ビニル芳香族化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体

SEBS: Septon8006((株)クラレ製、スチレン含有量33重量%、トルエン溶液粘度42 mPa・S(30℃、5重量%))

SEPS: Septon2006((株)クラレ製、スチレン含有量35重量%、トルエン溶液粘度27 mPa・S(30℃、5重量%); 1220 mPa・S(30℃、10重量%))

SEP: Septon1001((株)クラレ製、スチレン含有量35重量%、トルエン溶液粘度70 mPa・S(30℃、10重量%))

【0039】(C)成分：エポキシ基含有オレフィン共重合体とビニル系(共)重合体のグラフト共重合体

EGMA-g-PS: モディパーA4100(日本油脂(株)製、エチレン-グリシジルメタクリレート共重合体(グリシジルメタクリレート含有量15重量%)とポリスチレンのグラフト共重合体、EGMA/PS=70/30重量%)

【0040】混練装置は(株)日本製鋼所製の減圧ベント付き二軸押出機TEX30α(2条スクリュー、口径32mm、L/D=42)を用いた。この装置のシリンダ部は温調ブロックごとにC1~C12の12ブロックから成り、C1部に原材料供給口を、C6部及びC11部にベントを設置し、またスクリューの混練部(ニーディングゾーン)をC4及びC10の位置になるように配し

た。

【0041】次に、実施例における結果は以下の方法で評価した。

(1)メルトフローレート(MFR)

JIS-K7210に準拠し、メルトインデックス(株)東洋精機製F-F01を用いて、270℃及び2.16kgf荷重の条件でメルトフローレート(MFR)を測定した。

【0042】(2)樹脂組成物の機械物性

10 射出成形機((株)日本製鋼所製J55ELII)を用いて、シリンダ設定温度260℃、金型温度40℃で、100mm×10mm×4mmの短冊型試験片を成形した。しかるのちJIS-K7111に準拠してシャルピー衝撃試験(U字ノッチ付き)を、またJIS-K7171に準拠して曲げ試験を行った。なお、射出成形性については、下記の判断基準にて行った。

【0043】1)ブロッキングの発生に関して

100℃、4時間の予備乾燥によって該樹脂組成物ペレットがブロッキングするか。

20 無し：ブロッキングが発生しない。

有り：ブロッキングが発生する。

【0044】2)射出成形機のスクリューストップ止に関して

無し：スクリューストップ止しない。

有り：スクリューストップ止し、実用的な成形ができない。

【0045】3)総合的に判断した射出成形性に関して

◎：特に問題はなく実用的な成形ができる。

○：ブロッキングは発生するが、スクリューストップ止はなく成形は可能。

×：実用的な成形ができない。

30 【0046】表1に示す量(重量部)の各成分を、二軸押出機の原材料供給口から投入し、下記混練条件にて、混練押出してペレットを作成し、射出成形を行った。なお、混練前の原材料の予備乾燥は行わなかった。ここで特に、実施例6に関しては押出機のダイヘッドを開放状態にして混練した。そのときの混練吐出物は、大きさ10~30mmほどの振り引き裂かれた様態の白色不定形固形物であった。これを粉碎機にかけ大きさ2~3mm程度の細片としたのち、射出成形を行った。また、射出成形前には、予備乾燥としてペレット及び粉碎細片を100℃、4時間乾燥した。

【0047】実施例1~5及び比較例1~2

シリンダ設定温度：C1~C10/C11/C12/ダイ=100/150/200/240℃

スクリュース回転数：250rpm

【0048】実施例6

ダイ：開放

シリンダ設定温度：C1~C12=60℃フラット

スクリュース回転数：250rpm

【0049】比較例3

50 シリンダ設定温度：C1~ダイ=280℃フラット

スクリー回転数：250rpm

\*【0051】

【0050】以上の評価結果を表Iに示した。

\*【表1】

表I

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
配合(重量部)									
(A)成分	R-PET	100	100	100	100	100	100	100	100
(B)成分	SEBS	3	5	—	—	20	5	—	—
	SEPS	—	—	5	—	—	—	—	—
	SEP	—	—	—	5	—	—	—	—
(C)成分	EGMA-g-PS	—	2	2	2	5	—	10	2
成形性									
ブロッキング発生		無し	無し	無し	無し	無し	有り	有り	無し
スクリー停止		無し	無し	無し	無し	無し	有り	無し	無し
射出成形性		◎	◎	◎	◎	◎	×	○	◎
機械物性値									
シャルピー衝撃強度(KJ/m <sup>2</sup> )		6	15	15	12	41	10	3	5
曲げ弾性率(GPa)		2.1	1.9	1.9	2.0	1.5	2.2	2.5	2.0
曲げ強度(MPa)		74	84	85	85	49	78	87	71
破断たわみ(mm)		未破断	未破断	未破断	未破断	未破断	未破断	9	未破断
MFR(g/10分)		34	20	22	23	10	18	92	54

【0052】実施例1～6は本発明の範囲内で成分(A)～(C)の配合量を変えたものである。

#### 実施例1

実施例1は成分(C)を省いた例であるが、成分(C)を省いても、成分(B)が使用されているため成形性に特に問題はなかった。

#### 【0053】実施例2～5

実施例2～4は成分(A)～(C)の配合量を本発明の範囲内で一定にして、成分(B)の種類を変えたものであるが、成分(B)の種類によって物性に違いは認められるが、本発明に従う組成物はいずれの場合も射出成形性は良好であり、その性能も満足するものであった。また、実施例5においては高耐衝撃強度のものが得られ、用途に応じて適宜選択することができる。

#### 【0054】実施例6

実施例6は成分(A)のガラス転移点以下での温度による混練の例であるが、成形性は良好で、かつPETの加水分解が抑制されたため良好な物性を示した。

#### ※【0055】比較例1～3

比較例1ではスクリーが停止し、実用的な成形ができなかった。そこでこの場合、成形機筒内で樹脂を一定時間滞留させ、樹脂を完全に溶融させてから成形を行い物性評価用の試験片を作製した。比較例2は成分(B)を省いた例であるが、ブロッキングが生じるとともに耐衝撃性が低くなるため好ましくない。比較例3は、配合量は本発明の範囲に従うが、混練温度が本発明の範囲を逸脱する事例である。混練設定温度がPETの融点以上になると、PETの加水分解により機械的強度が低下し脆弱となる。

#### 【0056】

【発明の効果】以上の通り、本発明に従えば、PETの加水分解劣化が抑制され、射出成形に好適で、成形後の耐衝撃強度等の機械的強度が良好な再生PET樹脂組成物を得ることができる。従って、本発明はPET再生技術の向上に著しく寄与する。

フロントページの続き

(72)発明者 大友 尚  
山形県米沢市塩井町塩野820番地の15  
(72)発明者 鴻野 利之  
山形県米沢市通町1丁目1番92号

(72)発明者 井上 隆  
山形県米沢市金池5丁目12番22号 501号室  
(72)発明者 栗山 卓  
山形県米沢市堀川町4丁目3番20号

Fターム(参考) 4J002 BN033 BN173 BP012 CF061  
FA011 FA041 FD010 G000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**